

Fabio Villanelli <sup>1</sup>, Eligio Sebastiani<sup>1</sup>, Luca Calamai <sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> SRA Instruments S.p.A., Viale Assunta 101, 20063 Cernusco sul Naviglio (MI), Italia. E-mail: info@srainstruments.com

<sup>2</sup> Dipartimento di Scienza del Suolo e Nutrizione della Pianta – Università degli Studi di Firenze

<sup>3</sup> Centro Interdipartimentale di Spettrometria di Massa - Università degli Studi di Firenze

## Introduzione

L'approccio quantitativo nella valutazione del profilo aromatico in vari alimenti riveste importanza sempre maggiore sia durante la fase produttiva e sia nelle fasi successive per tutti quei prodotti che vanno incontro a processi di invecchiamento prima del consumo. In questo lavoro è stato sviluppato un metodo quantitativo per l'analisi di campioni di vino (Sangiovese) prelevati durante la produzione in cantina e l'analisi di campioni di prosciutto in varie fasi della maturazione, tramite SPME GC-MS. La scelta della fibra riveste un aspetto fondamentale, legato alla fase adsorbente che può essere più o meno polare e che, estraendo, presenta comunque selettività per gli analiti da catturare. E' facile intuire che la quantità di fase a disposizione non è infinita, anzi, spesso si instaurano processi competitivi che devono essere attentamente valutati. Visto in questi termini il comportamento delle fibre segue diverse dinamiche, tanto da poter considerare alcune fasi adsorbenti ed altre assorbenti (liquid like). Risulta quindi determinante scegliere la fibra giusta, al fine di ottenere il massimo della sensibilità, che potrebbe rendere la micro-estrazione troppo selettiva, cosa da evitare nel caso di analisi di screening o multiresiduali e quindi dovremo scegliere un buon compromesso tra sensibilità e specificità. Sicuramente le fibre a più componenti, due o tre (le trivalenti), sono un valido aiuto in questo senso, ma presentano altre limitazioni, come la riduzione della fase disponibile (sulla trivalente ci sarà un terzo della fase rispetto a una monofase) e che dovrà essere monitorata attentamente, anche nel caso che una sola delle fasi perda efficienza di estrazione, con standard interni adeguati. Oggi l'automazione consente di testare più fibre o di utilizzare fibre diverse su aliquote diverse del campione, in automatico.

## Materiali e metodi

### GC Agilent Technologies mod. 7890N

Iniettore: CIS 4, in PTV mode, splitless

Colonna: HP-Innowax, 30 mt x 0.25 mm ID df: 0.25 µm

Forno colonne: 40 °C per 1 min

2 °C/min fino a 60° C per 0 min

3 °C/min fino a 150 ° C per 0 min

10 °C/min fino a 200°C per 0 min

25 °C/min fino a 260°C per 6.6 min

Software: MSD Agilent Chemstation e Gerstel Maestro

### MSD Agilent Technologies mod. 5975 C

Temperatura della Transfer line: 280°C

Temperatura sorgente: 270°C

Acquisition mode: full scan

### Autocampionatore

Gerstel MPS2 Autosampler, Liquid Injection, con opzione Dynamic Head Space e Thermal Desorption Unit (TDU)

Software: Gerstel Maestro

## Fase sperimentale

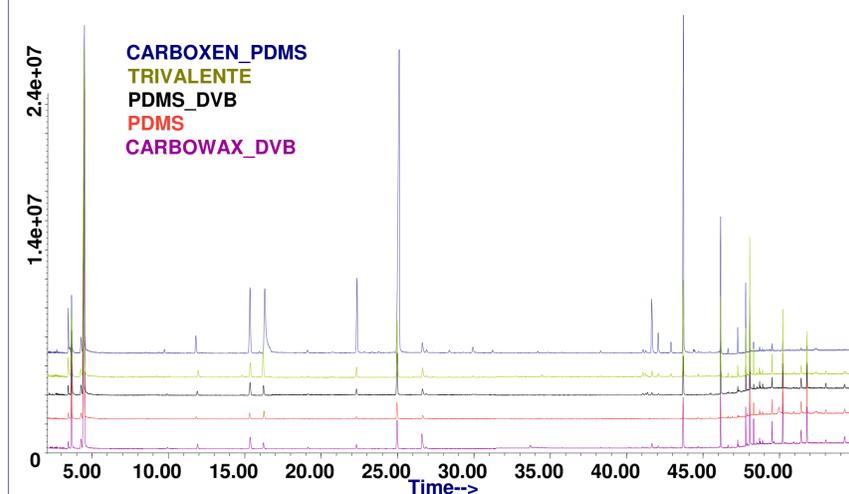
Sono stati prelevati 20mL di vino, aggiunta la miscela di standard interni marcati, aggiunti 2 g di NaCl, agitati per 20 minuti e incubati a 80°C. Sono state costruite delle curve di calibrazione con range diversi a seconda delle concentrazioni presenti nel vino.

Internal Standards	Target Compounds	
etill acetato d8	Hexanal	1-Pentanol
etil esanoato d11	Heptanal	2-Heptenal, (Z)-
acido acetico d3	Butanal, 2-methyl-	2,3-Octanedione
acido esanoico d11	Butanal, 3-methyl-	3-Octen-2-one
Phenol, 3,4-dimethyl-butanolo deuterato	9-Octadecenal, (Z)-	1-Octen-3-ol
	Pentanal	Pentadecane
	Nonanal	Phenol, 3,4-dimethyl-
	2-Octenal, (E)-	n-Decanoic acid
	1-Heptanol	Octadecanal
	2,4-Heptadienal, (E,E)-	Heptanoic acid
	2-Nonenal, (E)-	Hexadecanal
	2-Undecenal	Dodecanoic acid
	Hexanoic acid	n-Hexadecanoic acid
	Phenylethyl Alcohol	3,5-Octadien-2-one

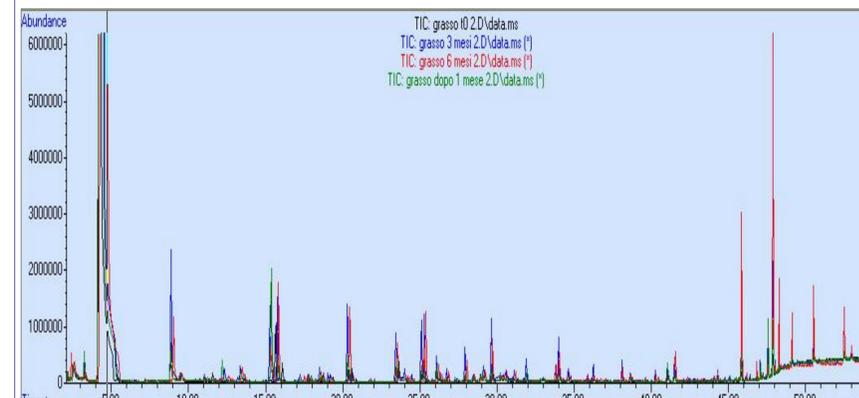
Al fine di testare le diverse fibre è stato utilizzato un dispositivo montato sul campionatore Gerstel MPS2 in grado di gestire fino a 25 diverse fibre, cambiandole in automatico, in modo da verificare quale fase sia la migliore per i campioni in esame



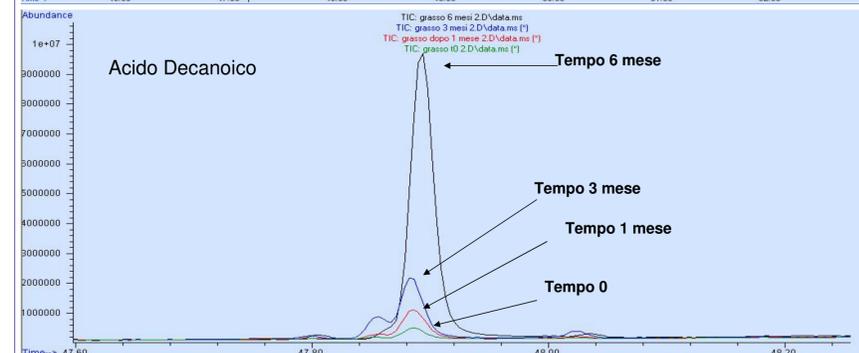
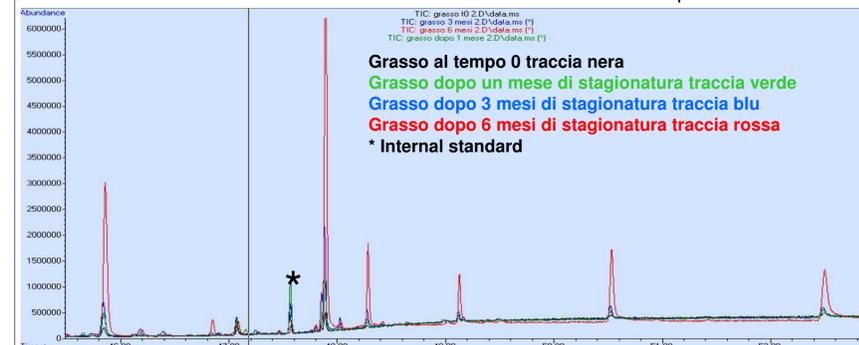
Come previsto le tracce ottenute con le diverse fibre hanno un profilo che presenta delle differenze legate alla affinità degli analiti con la fase adsorbente. Per ottenere una risposta ottimale da tutte le molecole è necessario impiegare più fibre. Questa fase viene completamente automatizzata.



Anche nei campioni di prosciutto è stato utilizzato il cambio fibra automatico (MFX) con lo scopo però di iniettare fibre diverse usate per il campionamento, su prosciutti a stadi successivi di maturazione. Sono stati prelevati circa 2 grammi di campione (parte grassa e magra del prosciutto) aggiunti degli standard interni ed estratti con fibra SPME



Le fibre dopo estrazione venono poste sul carosello e la macchina le inietta sequenzialmente: in questo modo si eliminano eventuali problemi di effetto memoria tra un campione e l'altro. Osservando più in dettaglio si può rilevare che la traccia di alcune molecole cambia nel tempo.



## Conclusioni

L'uso del Multi Fiber Exchange consente di ottimizzare i tempi della fase di messa a punto del metodo per la scelta della fibra assicura la massima sensibilità, di utilizzare fibre diverse per estrarre aliquote diverse dei campioni e permette di utilizzare le fibre SPME per il campionamento sul campo e di iniettarle in laboratorio in completa automazione.